

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/73236 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 28/00** [DE/DE]; Karl-Gassmann-Strasse 7, D-56170 Bendorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/04597**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
20. Mai 2000 (20.05.2000)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
199 25 167.3 1. Juni 1999 (01.06.1999) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **AS LÜNGEN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Hauptstrasse 200, D-56170 Bendorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SKERDI, Udo**
- (74) Anwälte: **SPLANEMANN, R.** usw.; Rumfordstrasse 7, D-80469 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **JP, US.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).**
- Veröffentlicht:**
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Title: **EXOTHERMIC FEEDER**

(54) Bezeichnung: **EXOTHERME SPEISERMASSE**

(57) Abstract: The invention relates to an exothermic feeder, containing aluminum and magnesium, at least one oxidizing agent, a feeder containing SiO₂ and an alkali silicate that serves as a binder. The inventive feeder is characterized in that it contains approximately 2.5 to 20 wt. % of a reactive aluminum oxide with a specific surface of at least approximately 0.5 m²/g and an average particle diameter (d₅₀) of approximately 0.5 to 8 µm and in that it is practically free of fluoride-containing flux agents.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine exotherme Speisermasse, enthaltend Aluminium und Magnesium, mindestens ein Oxidationsmittel, einen SiO₂-haltigen Füllstoff und ein Alkalisilicat als Bindemittel; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 2,5 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Aluminiumoxids mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa 0,5 m²/g und einem mittleren Teilchendurchmesser (d₅₀) von etwa 0,5 bis 8 µm enthält und praktisch frei von fluoridhaltigen Flußmitteln ist.

WO 00/73236 A2

PatentanmeldungExotherme SpeisermasseBeschreibung

Die Erfindung betrifft eine exotherme Speisermasse, enthaltend Aluminium und Magnesium, mindestens ein Oxidationsmittel, einen temperaturbeständigen SiO_2 -haltigen Füllstoff und ein Alkalisilicat als Bindemittel.

Bei exothermen Speisermassen dient das Aluminium zur Herbeiführung einer exothermen Reaktion mit dem Oxidationsmittel, wobei die bekannten Speisermassen auch eine reaktionsfähige Fluorverbindung enthalten, die mit der passivierenden Oxidhaut auf dem Aluminiumpulver reagiert, so daß dieses mit dem Oxidationsmittel reagieren kann.

Eine derartige Speisermasse ist beispielsweise in der DE-C-25 32 745 beschrieben. Sie enthält u.a. Aluminiumpulver, ein

nicht näher spezifiziertes Aluminiumoxid sowie ein organisches (Phenol-, Harnstoff- oder Furanharz, Stärke) oder ein anorganisches Bindemittel (Kieselsäuresol, kolloidales Aluminiumoxid) und ein Oxidationsmittel für das feinteilige Metall. Die Verwendung von Alkalisilicaten als Bindemittel ist nicht erwähnt. Wesentlich sind die als "Fluoridkatalysatoren" bezeichneten Fluorverbindungen, wie Kryolith, Flußspat oder Natriumsilicofluorid. Der Anteil der Fluorverbindung kann 0,1 bis 20 Gew.-% betragen; nach den Beispielen liegt der Anteil der Fluoridverbindung zwischen 1,0 und 2,0%.

Die Anwesenheit der Fluorverbindung in der exothermen Speisermasse setzt die Startreaktionstemperatur des Aluminiums herab. Diese Funktion ergibt sich z.B. daraus, daß bei der ebenfalls beschriebenen wärmeisolierenden Speisermasse ohne Aluminium der Anteil der Fluoridverbindung bis auf 0% zurückgehen kann.

Die DE-A-29 23 393 erwähnt u.a. exotherme Speisermassen mit Aluminiumpulver, Kryolith, Eisenoxid, Sand und Aluminiumoxid-Fasern. Letztere sollen als Fasern erhalten bleiben.

Die DE-C-28 31 505 beschreibt eine exotherme Speisermasse mit einem Al_2O_3 -Zusatz, der aber als inerter Füllstoff aufzufassen ist. Alkalisilicate werden nicht verwendet, jedoch ist der Zusatz von fluoridhaltigem Flußmittel (Kryolith) immer erforderlich. Magnesium wird nicht verwendet.

Die DD-60 121 beschreibt eine exotherme Speisermasse auf der Basis von Aluminium unter Zusatz von Wasserglas sowie ein fluoridhaltiges Flußmittel. Aluminiumoxid ist nicht erwähnt.

Da aus Umweltgründen und verfahrenstechnischen Gründen ein Bedürfnis nach einer fluoridfreien exothermen Speisermasse besteht, wurde bereits vorgeschlagen, eine exotherme Speisermasse ohne wirksame Fluoranteile bereitzustellen. Eine solche Speisermasse enthält neben dem Aluminium auch Magnesium oder

eine Aluminium-Magnesium-Legierung. Durch die bei der Verbrennung des Magnesiums auftretende Temperatur wird die durch die Oxidhaut auf dem Aluminium bedingte Passivität überwunden, so daß auch das Aluminium mit dem Oxidationsmittel reagiert, wodurch insgesamt eine höhere Temperatur erreicht wird. Hierbei finden in der Speisermasse unerwünschte Reaktionen statt.

Es wurde gefunden, daß bei fluoridfreien, Aluminium und Magnesium enthaltenden exothermen Speisermassen, die auch Füllstoffe mit hohem SiO_2 -Gehalt und Alkaliverbindungen (z.B. aus Wasserglas) als Bindemittel und als Oxidationsmittel Alkalinitrate enthalten, ein sogenannter "Hohlbrand" entsteht, der wahrscheinlich durch eine Verglasung der SiO_2 -haltigen Füllstoffe mit den Alkaliverbindungen zustandkommt.

Der Hohlbrand äußert sich in großen Hohlräumen in der Speiserwand, der durch Kanäle mit dem schmelzflüssigen Eisen im Speiser verbunden ist. Durch das Eindringen des schmelzflüssigen Eisens in den Hohlraum entstehen Eisenverluste. Außerdem ist dieses Eisen nur sehr schwer von der umgesetzten Speisermasse zu trennen, so daß eine Wiederaufbereitung des Eisens praktisch unmöglich ist.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht also darin, den sogenannten "Hohlbrand" zu reduzieren.

Es wurde gefunden, daß überraschenderweise kein Hohlbrand auftritt, wenn der Speisermasse ein reaktives bzw. feinstgemahldes Aluminiumoxid zugesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine exotherme Speisermasse der eingangs definierten Gattung, die etwa 2,5 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Aluminiumoxids mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) von etwa 0,5 bis $15 \mu\text{m}$ enthält und die praktisch frei von fluoridhaltigen Flußmitteln ist.

Das reaktive Aluminiumoxid enthält im allgemeinen bis zu etwa 5 % OH-Gruppen. Wenn der Anteil der OH-Gruppen relativ niedrig ist, wird die Reaktivität auch durch eine sehr kleine Teilchengröße der Aluminiumoxidteilchen erreicht.

Unter "praktisch frei" versteht man, daß der Fluoridgehalt unter 1,0, vorzugsweise unter 0,5, insbesondere unter 0,1 Gew.-% liegt.

Die erfindungsgemäße exotherme Speisermasse zeigt nach der Reaktion nur kleine Hohlräume, die miteinander nicht durch Kanäle verbunden sind, so daß aus dem Speiserkern kein Eisen eindringen kann.

Man kann sich die Wirkungsweise des reaktiven Aluminiumoxids so vorstellen, daß es mit den vorhandenen Alkaliverbindungen reagiert, so daß diese nicht mehr mit dem SiO₂-haltigen Füllstoff unter Verglasung und Hohlraumbildung reagieren können. Wenn kein Hohlbrand mehr auftritt, erhöht sich während und nach der Beendigung der Reaktion der Speisermasse auch deren Festigkeit.

Das reaktive Aluminiumoxid in der erfindungsgemäßen Speisermasse hat vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von etwa 1 bis 10 m²/g. Im allgemeinen ist die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Speisermasse wie folgt:

Aluminium:	20 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 23 Gew.-%
Magnesium:	1,5 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 7 Gew.-%
Oxidationsmittel:	8 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 15 Gew.-%
Reaktives Aluminiumoxid:	4 - 18 Gew.-%, vorzugsweise 8 - 13 Gew.-%
Alkalisilicat:	8 - 22 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 13 Gew.-% bzw. 17 - 23 Gew.-%
SiO ₂ -halt. Füllstoff:	58,5 - 17 Gew.-%, vorzugsw. 43 - 29 Gew.-%

Die bevorzugten Mengen des Alkalisilicats richten sich nach dem Füllstof. Bei Füllstoffen mit einer kleineren Schüttdichte (z.B. Mikrohohlkugeln) liegt die bevorzugte Menge des Alkalisilicats höher.

Als Oxidationsmittel wird wie bei den bekannten Speisermassen Eisenoxid und/oder ein Alkalinitrat, wie Natrium- oder Kaliumnitrat, verwendet, wobei das Reduktionsprodukt des letzteren (Alkalinitrit bzw. Alkalioxid) mit dem reaktiven Aluminiumoxid reagiert.

Vorzugsweise hat der SiO_2 -haltige Füllstoff einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von mehr als 60 Gew.-%.

Als temperaturbeständige SiO_2 -haltige Füllstoffe können Quarzsand und/oder Aluminiumsilicate verwendet werden, wobei im letzteren Fall vorzugsweise Mikrohohlkugeln, gemahlene Schamotte und/oder mineralische Fasern verwendet werden.

Das reaktive Aluminiumoxid hat vorzugsweise folgende Eigenschaften:

Al_2O_3 -Gehalt > 90%

Gehalt an OH-Gruppen: bis zu 5 % (in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser)

Spezifische Oberfläche (BET) etwa 1 bis 10 m^2/g

Mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}): 0,5 bis 15 μm .

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verminderung des Hohlbrandes bei im wesentlichen fluoridfreien Speisermassen; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wie vorstehend definierte Speisermasse verwendet.

Weiterhin wurde gefunden, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Speisermasse überraschenderweise eine Veränderung des im Speiser enthaltenen schmelzflüssigen Eisens stattfindet,

die bis in das Gußstück hineinreicht. Es wird das metallische Grundgefüge dahingehend verändert, daß eine Entartung der erstarrten Gießmasse durch die Bildung von Lamellengraphit verhindert und der erwünschte Kugelgraphit gebildet wird. Dies ist möglicherweise auf die Anwesenheit des Magnesiums in der Speisermasse als sphärogenem Zusatz zurückzuführen, obwohl dieses nicht unmittelbar mit dem schmelzflüssigen Eisen in Berührung kommt und daher auch keine Wechselwirkung zwischen den beiden zu erwarten war. Eine Reaktion des in der Speisermasse enthaltenen Magnesiums mit dem schmelzflüssigen Eisen in der Dampfphase kann als ausgeschlossen gelten, da Magnesium einen äußerst niedrigen Dampfdruck hat und die Speisermasse zwischen den Körnern des feinkörnigen Minerals Lufteinschlüsse enthält, so daß das dampfförmige Magnesium sofort mit dem Luftsauerstoff reagieren würde. Die Erklärung für den durch die Erfindung erzielbaren Effekt liegt wahrscheinlich darin, daß die Speisermasse Verunreinigungen (z.B. Schwefel) enthält, die ohne das Magnesium in der Speisermasse in das schmelzflüssige Eisen diffundieren und auf diese Weise mit den sehr geringen Mengen des sphärogenen Zusatzes (z.B. Magnesium) im schmelzflüssigen Eisen reagieren können, so daß sich beim Erstarren des Eisens kein Kugelgraphit, sondern Lamellengraphit bildet. Es wird angenommen, daß das Magnesium in der Speisermasse mit den darin enthaltenen Verunreinigungen reagiert, so daß diese nicht mehr in das schmelzflüssige Eisen diffundieren können. Das Magnesium hat also offenbar eine "Scavenger"-Funktion.

Neben dem Magnesium können auch andere sphärogene Zusätze, wie Cer, verwendet werden. Alkalimetalle oder andere Erdalkalimetalle als Magnesium, z.B. Calcium, sind nicht so gut geeignet, da sie an der Luft leicht oxidieren.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Verhinderung von Graphitentartungen im Speiseraufsatzbereich und in dem in das Gußstück hineinreichenden Bereich; dieses Verfah-

ren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wie vorstehend definierte Speisermasse verwendet.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Rezeptur:

Aluminium (0,063 - 0,5 mm Körnung)	20 Gew.-%
Oxidationsmittel Natriumnitrat:	15 Gew.-%
Magnesium (0,1 - 1 mm Körnung)	4,5 Gew.-%
Reaktives Al_2O_3 : (Al_2O_3 -Gehalt 99 %, BET-Oberfläche $< 6 \text{ m}^2/\text{g}$, $d_{50} \text{ 4 - 8 } \mu\text{m}$)	9 Gew.-%
SiO_2 -Sand (0,1 - 0,5 mm Körnung)	40,5 Gew.-%
Wasserglas (43 - 45 %-ige Lösung)	11 Gew.-%

Die Komponenten werden gut durchgemischt, und die erhaltene Masse wird in eine Speiserform eingefüllt. Die Speiserform wird mit Kohlendioxid begast; das Wasserglas reagiert unter Bildung von kolloidaler Kieselsäure und Natriumcarbonat mit dem Kohlendioxid und verfestigt den Speiser. Dann wird die Masse bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Speiser wird auf das Gußmodell aufgesetzt und damit eingeformt, worauf schmelzflüssiges Eisen in die Form gegossen wird. Hierbei entzündet sich die Speisermasse unter Temperaturerhöhung, wobei das aus dem Wasserglas erhaltene Natriumcarbonat und das Reduktionsprodukt des Natriumnitrats bevorzugt mit dem reaktiven Al_2O_3 reagieren, so daß der bei der Reaktion mit dem Sand auftretende Hohlbrand vermindert wird. Nach Beendigung des Gußvorgangs wird der Speiser entfernt. Der Speiser zeigt nach der Reaktion im Schnitt eine Vielzahl von kleinen Hohlräumen, die nicht durch Kanäle miteinander verbun-

den sind und die somit auch kein Eisen enthalten (Fig. 1).

Beispiel 2

Rezeptur:

Aluminium (wie nach Beispiel 1)	20 Gew.-%
Natriumnitrat (wie nach Beispiel 1)	10 Gew.-%
Magnesium (wie nach Beispiel 1)	4 Gew.-%
Reaktives Al_2O_3 (wie nach Beispiel 1)	12,5 Gew.-%
SiO_2 -Mikrohohlkugeln (0 - 0,5 mm Körnung) Schüttgewicht $350 \text{ cm}^3/\text{g}$, SiO_2 -Gehalt 55 - 65 %)	36,5 Gew.-%
Wasserglas (wie nach Beispiel 1)	17 Gew.-%

Die Bestandteile werden wie nach Beispiel 1 miteinander vermischt, in eine Speiserform gebracht, mit Kohlendioxid begast und getrocknet. Der Guß wird ebenfalls wie nach Beispiel 1 durchgeführt. Der Schnitt der umgesetzten Speisermasse zeigt im wesentlichen die gleiche Porenstruktur wie der Speiser von Beispiel 1.

Beispiel 3 (Vergleich)

Die Rezeptur war die gleiche wie von Beispiel 1, wobei jedoch statt des reaktiven Al_2O_3 9 Gew.-% Al_2O_3 mit folgenden Eigenschaften verwendet wurden: Al_2O_3 -Gehalt 99 %, Körnung 0 bis 0,5 mm ($d_{50} = 200 \mu\text{m}$).

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie nach Beispiel 1. Der erhaltene Speiser (Ausschnitt der Speiserwandung siehe Figur 2) zeigt nach der Reaktion einen starken Hohlbrand mit einem großen Hohlraumvolumen in der Mitte, das über Kanäle mit kleineren Hohlräumen verbunden ist, die bis in den Bereich des schmelzflüssigen Eisens reichen. Alle Hohlräume sind mit erstarrtem Eisen gefüllt. Beim Zerschlagen des Speisers haften

an den Eisenstücken noch Reste der umgesetzten Speisermasse. Die Druckfestigkeit des üblicherweise hergestellten zylindrischen Prüfkörpers ($d = 50 \text{ mm}$, $h = 50 \text{ mm}$) zur Qualitätskontrolle der Speisermasse von Beispiel 3 ist etwa 35 % kleiner als die des Prüfkörpers von Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Exotherme Speisermasse, enthaltend Aluminium und Magnesium, mindestens ein Oxidationsmittel, einen SiO₂-haltigen Füllstoff und ein Alkalisilicat als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 2,5 bis 20 Gew.-% eines reaktiven Aluminiumoxids mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa 0,5 m²/g und einem mittleren Teilchendurchmesser (d₅₀) von etwa 0,5 bis 8 µm enthält und daß sie praktisch frei von fluoridhaltigen Flußmitteln ist.

2. Speisermasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von etwa 1 bis 10 m²/g hat.

3. Speisermasse nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung:

- Aluminium: 20 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 22 - 28 Gew.-%
- Magnesium: 1,5 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 - 7 Gew.-%,
- Oxidationsmittel 8 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 15 Gew.-%
- Reaktives Aluminiumoxid 4 - 18 Gew.-%., vorzugsweise 8 - 13 Gew.-%
- Alkalisilicat: 8 - 22 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 13 Gew.-% bzw. 17 - 22 Gew.-%
- temperaturbeständiger SiO₂-haltiger Füllstoff: 58,5 bis 17 Gew.-%, vorzugsweise 43 - 29 Gew.-%

4. Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Eisenoxid und/oder ein

Alkalinitrat darstellt.

5. Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der temperaturbeständige SiO_2 -haltige Füllstoff einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mehr als 60 Gew.-% hat.

6. Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als temperaturbeständige SiO_2 -haltige Füllstoffe Quarzsand und/oder Aluminiumsilicate verwendet werden.

7. Speisermasse nach Ansprüche 6, dadurch gekennzeichnet, daß als temperaturbeständige SiO_2 -haltige Füllstoffe Mikrohohlkugeln, gemahlene Schamotte, und/oder mineralische Fasern verwendet werden.

8. Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Aluminiumoxid folgende Eigenschaften hat:

Al_2O_3 -Gehalt > 90%

Gehalt an OH-Gruppen: bis zu 5 %

Spezifische Oberfläche (BET): 1 bis 10 m^2/g

Mittlerer Teilchendurchmesser (d_{50}): 0,5 - 15 μm

9. Verfahren zur Verminderung des Hohlbrandes bei im wesentlichen fluoridfreien Speisermassen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

10. Verfahren zur Verhinderung von Graphitentartungen im Speiseransatzbereich und in dem in das Gußstück hineinreichenden Bereich, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Speisermasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.

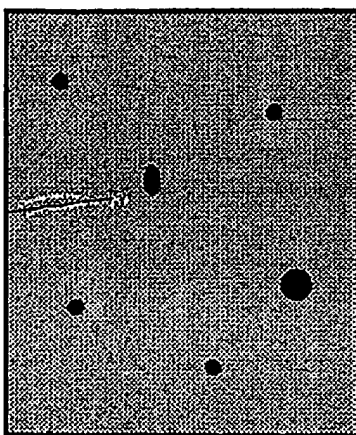


Fig. 1

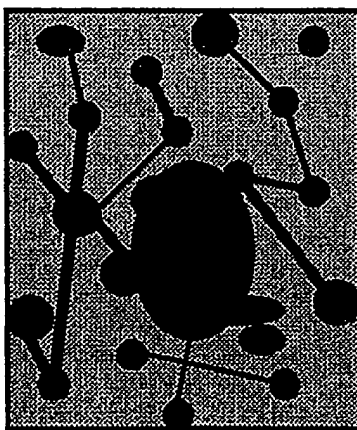


Fig. 2